

⑬ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—49387

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 D 501/57  
// A 61 K 31/545

識別記号  
ADZ

庁内整理番号  
7169—4C

④ 公開 昭和58年(1983)3月23日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 15 頁)

⑭ 7-メトキシセファロスポリン化合物および  
その製法

① 特 願 昭56—146900

② 出 願 昭56(1981)9月17日

⑦ 発 明 者 渡辺泰一郎

東京都品川区広町1丁目2番58  
号三共株式会社化学研究所内

⑧ 発 明 者 タケル・ヒグチ

アメリカ合衆国カンサス州ロー  
レンス・シユウオーツ・ロード

2811

⑦ 発 明 者 ヴアレンティノ・ジェイ・ステ  
ラ  
アメリカ合衆国カンサス州ロー  
レンス・サンセット・ドライヴ  
777

⑧ 出 願 人 三共株式会社  
東京都中央区日本橋本町3丁目  
1番地の6

⑨ 代 理 人 弁理士 桧出庄治

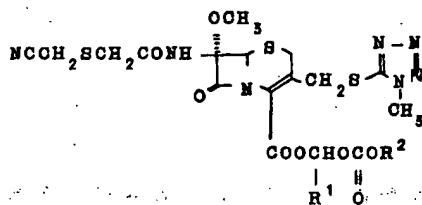
明 細 書

1. 発明の名称

7-メトキシセファロスポリン化合物および  
その製法

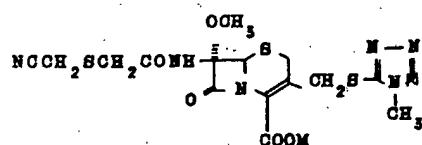
2. 特許請求の範囲

1. 式

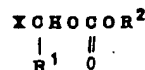


〔式中、 $R^1$ は水素原子または低級アルキル基を示し、 $R^2$ はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシアルキル基、オキソアルキル基または $R^3A$ -基（式中、 $R^3$ は脂環式アルキル基、ヘテロ脂環式アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を示し、 $A$ は単結合またはアルキレン基を示す。）を示す。〕で表わされる化合物。

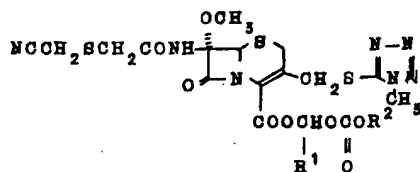
2. 式



（式中、 $M$ は水素原子、アルカリ金属またはアミンの塩を示す。）を有する化合物に式



〔式中、 $X$ はハロゲン原子を、 $R^1$ は水素原子または低級アルキル基を示し、 $R^2$ はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシアルキル基、オキソアルキル基または $R^3A$ -基（式中、 $R^3$ は脂環式アルキル基、ヘテロ脂環式アルキル基、アリール基またはヘテロアリール基を示し、 $A$ は単結合またはアルキレン基を示す。）を示す。〕を有する化合物を反応させることを特徴とする式

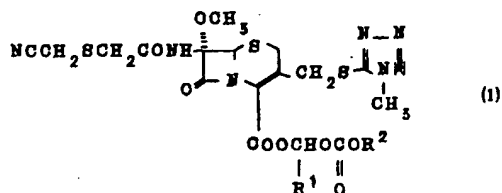


(式中、 $R^1$ および $R^2$ は前記と同一意義を有す。)

で表わされる化合物の製法。

### 3 発明の詳細な説明

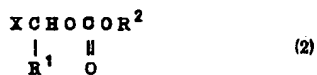
本発明は 式



(式中、 $R^1$ は水素原子または低級アルキル基を示し、 $R^2$ はアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシアルキル基、オキシアルキル基または $R^3A$ -基(式中、 $R^3$ は脂環式アルキル基、ヘテロ脂環式アルキル基、アリール基

収が非常によく、且つ吸収後速やかに加水分解され治療に必要な充分高い血中濃度が得られる事を見出した。

本発明の化合物(II)は常法例えばセフメタゾール又はその塩例えばナトリウム塩又はオニウム塩例えばアンモニウム塩を式



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は前記定義と同様、 $X$ はハロゲン原子例えば塩素、臭素又は碘素を示す。)を有する化合物と反応させることにより製造する事が出来る。反応溶媒は反応に関与しないものであれば限定なく使用出来るがスルホキサイド類例えばジメチルスルホキサイド、 $N,N$ -ジ置換アミド類例えば $N,N$ -ジメチルホルムアミド、ケトン類例えばアセトン、ニトリル類例えばアセトニトリル、エーテル類例えばテトラヒドロフラン、ハロアルカン類例えばジクロロメタン等が使用され、更に好適なものとして

またはヘテロアリール基を示し、 $A$ は単結合またはアルキレン基を示す。)を示す。)を有する化合物およびその製法に関するものである。

本発明の前記(II)で表わされる $7\alpha$ -メトキシセフアロスポリン化合物は新規化合物で、経口吸収性抗菌剤として有用な化合物である。

本化合物は既にザ・ジャーナル・オブ・アンチバイオティクス 29巻554頁乃至558頁(1976年)に報告されている極めて抗菌活性の強い $7$ -メトキシセフアロスポリン化合物でセフメタゾールと呼ばれている $7\beta$ -シアノメチルチオアセトアミド- $7\alpha$ -メトキシ-3-(1-メチル-1H-テトラゾール-5-イルチオメチル)-3-セフェム-4-カルボン酸の所謂アシロキシアルキルエステルである。セフメタゾール及びその塩例えばナトリウム塩は主として注射剤として有用である。

本発明者らはセフメタゾールの有用な経口投与剤の研究を重ねた結果、上記(II)式で表わされるセフメタゾールのエステルが消化管からの吸

収はジメチルスルホキサイドがあげられる。反応温度は特に限定はないが通常 $0^{\circ}\text{C}$ 乃至 $25^{\circ}\text{C}$ の間が便利である。反応時間は反応温度、溶媒、反応試薬によつて一定ではないが、通常5分乃至60分の間で行うのが好適である。

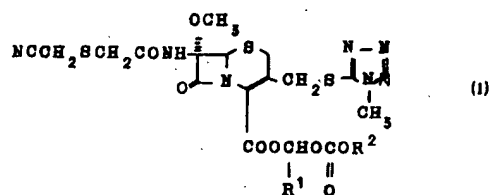
本発明において出発物質としてセフメタゾールの遊離のカルボン酸が使用される場合には反応を塩基例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのような無機弱塩基、トリエチルアミンのような有機塩基或いは当量のナトリウムアルコール、水酸化ナトリウム等の存在下実施する事が好ましい。通常遊離カルボン酸を一旦塩の型にかえて使用の方が好適である。

式(II)で示される化合物は $X$ が塩素、臭素、碘素原子のいずれでも使用されるが臭素原子または碘素原子が好適であり $X$ が塩素原子で示される化合物を使用する場合は臭化ナトリウム或いは碘化ナトリウムの存在下又はこれらの化合物で前処理後使用する事も出来る。本反応においては式(II)で示される化合物は出発物質に対し当

モル乃至それ以上使用する事がよく、好適には1.5乃至2倍モル量使用される。反応終了後、目的化合物は常法により採取される。例えば酢酸エチルのような水と混らない有機溶媒を加え水洗後、有機溶媒を留去し、必要なら再結晶又はクロマトグラフィーによつて精製する。

また、本発明の化合物(II)はセフメタゾール-1-オキサイドのカルボン酸を原料として、前述したセフメタゾールのカルボン酸のエステル化反応と同様処理を行つた後、得られたセフメタゾール-1-オキサイドのエステルを常法に従つた還元処理、例えばアセチルクロライド-ヨウ化カリウム処理に付し、製造することができる。

以上のごとくして得られる本発明の式(I)で示される化合物としては 式



ずれか1~4個を含有するヘテロアリール基であり、Aは単結合または例えばメチレン、エチレン、エチリデン、プロピレン、プロピリデン(表示)のような直鎖状若しくは分枝鎖状のアルキレン基である化合物をあげることができる。

最適の化合物は次の如き化合物である。

- (1) 7β-シアノメチルチオアセトアミド-7α-メトキシ-3-(1-メチル-1H-テトラゾール-5-イルチオメチル)-3-セフェム-4-カルボン酸(以下CMZの略号を用いる)エトキシカルボニルオキシメチルエステル
- (2) CMZ n-プロピルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- (3) CMZ イソプロピルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- (4) CMZ n-ブチルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- (5) CMZ 1-ブチルオキシカルボニルオキシメチルエステル

において、R<sup>1</sup>は好適には水素原子または例えばメチル、エチルまたはプロピル基のような低級アルキル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数1~10の直鎖状若しくは分枝鎖状のアルキル基、二重結合を1~2個含有する炭素数3~10の直鎖状若しくは分枝鎖状のアルケニル基、三重結合を1~2個含有する炭素数3~10の直鎖状若しくは分枝鎖状のアルキニル基、炭素数3~10からなる直鎖状若しくは分枝鎖状のアルコキシアルキル基、炭素数3~10からなるオキソアルキル基、またはR<sup>3</sup>A-基(式中、R<sup>3</sup>は二重結合を1個含有してもよい炭素数3~7の脂環状アルキル基、酸素、窒素、硫黄のいずれか1~3個を含有し二重結合1個を有してもよい3員~7員環状のヘテロ脂環式アルキル基、例えばメチル、エチルのような低級アルキル基、例えば弗素、塩素、臭素のようなハロゲン原子、例えばメトキシ、エトキシのような低級アルコキシ基、アミノ基またはカルボキシル基を有するか有しないアリール基、または酸素、窒素、硫黄原子のい

- (6) CMZ. n-ブチルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- (7) CMZ n-ペンチルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- (8) CMZ 3-メチルブチルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- (9) CMZ 1,1-ジメチルプロピルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- (10) CMZ 2,2-ジメチルプロピルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- (11) CMZ n-ヘキシルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- (12) CMZ 1-エチルプロピルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- (13) CMZ 3,3-ジメチルブチルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- (14) CMZ 4-メチルペンチルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- (15) CMZ n-ヘプチルオキシカルボニルオキシメチルエステル

- 06 O M Z n-オクチルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- 07 O M Z 1-エトキシカルボニルオキシエチルエステル
- 08 O M Z 1-n-ブチルオキシカルボニルオキシエチルエステル
- 09 O M Z 1-(2,2-ジメチルプロピルオキシカルボニルオキシ)エチルエステル
- 09 O M Z 1-n-ペンチルオキシカルボニルオキシエチルエステル
- 00 O M Z 1-n-ヘキシルオキシカルボニルオキシエチルエステル
- 02 O M Z 1-n-ヘプチルオキシカルボニルオキシエチルエステル
- 03 O M Z アリルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- 04 O M Z 1-ビニルプロピルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- 05 O M Z 1-ビニルブチルオキシカルボニルオキシメチルエステル

ニルオキシメチルエステル

- 06 O M Z 3-エトキシプロピルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- 07 O M Z プロパルギルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- 08 O M Z 1-エチニルプロピルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- 09 O M Z ベンジルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- 00 O M Z フェノキシカルボニルオキシメチルエステル
- (41) O M Z 3-テトラヒドロフリルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- (42) O M Z 3-フリルメチルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- (43) O M Z 1-テトラヒドロフルフリルオキシカルボニルオキシエチルエステル
- (44) O M Z フルフリルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- (45) O M Z 4-テトラヒドロピラニルオキ

- 06 O M Z 2-ヘキセン-1-イルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- 07 O M Z 1,1-ジメチル-2-プロペン-1-イルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- 08 O M Z 1-ビニル-3-ブテン-1-イルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- 09 O M Z シクロプロピルメチルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- 00 O M Z 1-シクロプロピルエチルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- 00 O M Z シクロブチルメチルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- 02 O M Z シクロペンチルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- 03 O M Z シクロペンチルメチルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- 04 O M Z シクロヘキシルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- 05 O M Z 4-オキソペンチルオキシカルボ

シカルボニルオキシメチルエステル

- (46) O M Z 2-テトラヒドロピラニルメチルオキシカルボニルオキシメチルエステル
- (47) O M Z 5,6-ジヒドロ-2H-ピラン-3-イルメチルオキシカルボニルオキシメチルエステル

本発明の化合物は単独又は薬学的に許容される賦形剤（例えばデンプン、乳糖、炭酸カルシウムなど）、結合剤（例えばアラビアゴム、カルボキシメチルセルロースなど）、滑沢剤（例えばタルク、ステアリン酸マグネシウム等）等と混合して常法によりカプセル剤、錠剤、顆粒剤等として経口投与する。

投与量は成人に対し1日量として2.3～5.9好ましくは1～3.9を3～4回に分けて与える事が出来る。

次に本発明の参考例（原料の製造例）及び実施例を示す。本発明はこれによつて何ら限定されるものではない。

## 参考例 1

クロロメチル 3-フリルメチルカーボネート

3-フランメタノール (0.86 ml) をメチレンクロライド (10 ml) に溶かし氷冷下にピリジン (0.97 ml) を加え、次いでクロロメチルクロホルメート (0.95 ml) を加える。氷冷下に 30 分間攪拌した後室温で一晩攪拌する。反応液のメチレンクロライドを留去し得られる油状物をエチルアセテートと水に溶かしエチルアセテート溶液を 10 多塩酸、水、飽和重曹水、水の順で洗い無水硫酸マグネシウムで乾燥する。酢酸エチルを留去すると目的物 (1.528 g) が得られた。

NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

5.07 (一重線, 2 H)  
5.70 (一重線, 2 H)  
6.45 (ブロード一重線, 1 H)  
7.28 - 7.62 (多重線, 2 H)

カーボネート

2,2-ジメチル-プロパン-1-オール (0.944 g) をメチレンクロライド (10 ml) に溶かし氷冷下にピリジン (0.97 ml) を加え、次いで 1-クロロエチルクロホルメート (1.3 ml) を加える。氷冷下に 30 分間攪拌した後室温で一晩攪拌する。メチレンクロライドを留去して得られる残渣を酢酸エチルと水に溶かし酢酸エチル抽出する。酢酸エチル層を 10 多塩酸、水、飽和重曹水、水の順に洗い、硫酸マグネシウムで乾燥する。酢酸エチルを留去すると目的物 (1.546 g) が淡黄色油状物として得られた。

NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

0.97 (一重線, 9 H)  
1.85 (二重線, 3 H;  $J = 6.0$  Hz)  
3.92 (一重線, 2 H)  
6.43 (四重線, 1 H;  $J = 6.0$  Hz)

## 参考例 4

1-ヨードエチル 2,2-ジメチルプロピル

## 参考例 2

ヨードメチル 3-フリルメチルカーボネート

参考例 1 で得られたクロルメチル 3-フリルメチルカーボネート (1.528 g) をアセトン (20 ml) に溶かしヨウ化ナトリウム (30 g) を加え室温で一晩攪拌する。反応液のアセトンを留去し得られる残渣を酢酸エチルと水に溶かし酢酸エチル層を分離し 10 多の二亜硫酸ナトリウム水溶液、水の順で洗う。酢酸エチルを硫酸マグネシウムで乾燥後、留去すると目的物 (1.951 g) が得られた。

NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

5.08 (一重線, 2 H)  
5.92 (一重線, 2 H)  
6.45 (ブロード一重線, 1 H)  
7.30 - 7.60 (多重線, 2 H)

## 参考例 3

1-クロロエチル 2,2-ジメチルプロピル

カーボネート

参考例 3 で得られる 1-クロロエチル 2,2-ジメチルプロピルカーボネート (1.9 g) をアセトン (20 ml) に溶かしヨウ化ナトリウム (23 g) を加え室温で一晩攪拌する。アセトンを留去して得られる残渣を酢酸エチルと水に溶かし酢酸エチル層を 10 多二亜硫酸ナトリウム、水の順に洗い硫酸マグネシウムで乾燥する。硫酸マグネシウムを除去し酢酸エチルを留去すると目的物と出発物質の 1:1 の混合物 (1.6 g) が得られた。この混合物を精製することなく次の反応に用いる。

NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

0.97 (一重線, 9 H)  
2.23 (二重線, 3 H;  $J = 6.0$  Hz)  
3.90 (一重線, 2 H)  
6.73 (四重線, 1 H;  $J = 6.0$  Hz)

## 実施例 1

1 $\beta$ -シアノメチルチオアセトアミド-1 $\alpha$

α-メトキシ-3-(1-メチル-1H-テトラゾール-5-イルチオメチル)-3-セフエム-4-カルボン酸 3-フリルメチルオキシカルボニルオキシメチルエステル

参考例2で得られたヨードメチル 3-フリルメチルカーボネート(1.528 g)をDMFに溶かし、セフメタゾール(0.5 g)のDMF(2 ml + 1 ml)溶液を室温で加え10分間反応させる。反応液を氷水にあげ酢酸エチルで抽出する。酢酸エチル層を10%亜硫酸ナトリウム、水の順で洗い硫酸マグネシウムで乾燥する。酢酸エチルを留去して得られる油状物をシリカゲル(20 g)カラムクロマトにかけヘキサン/酢酸エチル = 1/2で溶出する部分から目的物(0.459 g)が得られた。

NMR スペクトル(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm :

- 3.55 (一重線, 7 H)
- 3.67 (ブロード一重線, 2 H)
- 3.92 (一重線, 3 H)
- 4.20 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)

酢酸エチル抽出する。酢酸エチルを10%亜硫酸ナトリウム、水の順に洗い硫酸マグネシウムで乾燥する。硫酸マグネシウムを除去し酢酸エチルを留去すると油状物が得られる。この油状物をシリカゲル(20 g)クロマトにかけヘキサン/酢酸エチル = 1/2で溶出する部分から得られる油状物を薄層クロマトにかけヘキサン/酢酸エチル = 1/2で展開し R<sub>f</sub> 値の小さい方の部分から目的物(0.042 g)が得られた。

NMR スペクトル(CDCl<sub>3</sub>) δ ppm :

- 0.97 (一重線, 9 H)
- 1.65 (二重線, 3 H ; J = 6.0 Hz)
- 3.36 (ブロード一重線, 2 H)
- 3.53 (一重線, 7 H)
- 3.85 (一重線, 2 H)
- 3.90 (一重線, 3 H)
- 4.20 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 4.60 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 5.03 (一重線, 1 H)
- 6.97 (四重線, 1 H ; J = 6.0 Hz)

- 4.43 (ブロード一重線, 1 H)
- 4.57 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 5.05 (一重線, 1 H)
- 5.10 (一重線, 2 H)
- 5.85 (二重線, 1 H ; J = 6.0 Hz)
- 5.98 (二重線, 1 H ; J = 6.0 Hz)
- 7.20 - 7.60 (多重線, 2 H)
- 7.67 (ブロード一重線, 1 H)

#### 実施例2

7β-シアノメチルチオアセトアミド-7α-メトキシ-3-(1-メチル-1H-テトラゾール-5-イルチオメチル)-3-セフエム-4-カルボン酸 1-(2,2-ジメチルプロピルオキシカルボニルオキシ)エチルエステル

参考例4で得られた1-ヨードエチル 2,2-ジメチルプロピルカーボネート(1.6 g)をDMF(2 ml)に溶かしこれにセフメタゾール(0.5 g)のDMF(2 ml + 1 ml)の溶液を加え室温で10分間反応させる。反応液を氷水にあげ

- 7.53 (ブロード一重線, 1 H)

#### 実施例3

7β-シアノメチルチオアセトアミド-7α-メトキシ-3-(1-メチル-1H-テトラゾール-5-イルチオメチル)-3-セフエム-4-カルボン酸 1,1-ジメチルプロピルオキシカルボニルオキシメチルエステル

参考例1と同様な方法で合成したクロロメチル 1,1-ジメチルプロピルカーボネート(1.01 g)をDMF(2 ml)に溶かし室温でセフメタゾールの1-β-オキサイド(0.490 g)のトリエチルアミン(140 μL)のDMF(4 ml)溶液を加え室温で一晩攪拌する。反応液を氷水にあげ酢酸エチルで抽出する。酢酸エチルを水で洗い硫酸マグネシウムで乾燥する。硫酸マグネシウムを除去し酢酸エチルを留去して得られる油状物をシリカゲル(20 g)カラムクロマトにかけ酢酸エチルで溶出する部分からβ-オキサイドエステル(0.236 g)が得られる。このβ-オキサ

イドエステルを DMF (5 ml) に溶かし氷冷下にヨウ化カリウム (0.39 g)、アセチルクロライド (0.160 ml) の順に加え4時間氷冷下に反応させる。反応液を氷水にあげ酢酸エチル抽出する。酢酸エチルを10%二亜硫酸ナトリウム、水、10%塩酸、水、飽和重曹水、水の順に洗い硫酸マグネシウムで乾燥する。硫酸マグネシウムを除去し酢酸エチルを留去すると油状物が得られる。これをシリカゲル (12 g) カラムクロマトにかけヘキサン/酢酸エチル = 1/2 で溶出する部分から目的物 (0.134 g) が淡黄色粉末として得られた。

NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm :

- 0.92 (三重線, 3 H ; J = 7.0 Hz)
- 1.47 (一重線, 6 H)
- 2.48 (四重線, 2 H ; J = 7.0 Hz)
- 3.57 (一重線, 7 H)
- 3.65 (ブロード一重線, 2 H)
- 3.93 (一重線, 3 H)
- 4.23 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)

- 4.23 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 4.28 (四重線, 2 H ; J = 6.0 Hz)
- 4.80 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 5.08 (一重線, 1 H)
- 5.87 (ブロード一重線, 2 H)
- 7.57 (ブロード一重線, 1 H)

R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH<sub>3</sub>

NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm :

- 0.90 (三重線, 3 H ; J = 6.0 Hz)
- 1.05 - 2.00 (多重線, 6 H)
- 3.57 (一重線, 7 H)
- 3.67 (ブロード一重線, 2 H)
- 3.93 (一重線, 3 H)
- 4.17 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 4.20 (三重線, 2 H ; J = 6.0 Hz)
- 4.80 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 5.07 (一重線, 1 H)
- 5.93 (ブロード一重線, 2 H)
- 7.33 (ブロード一重線, 1 H)

R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

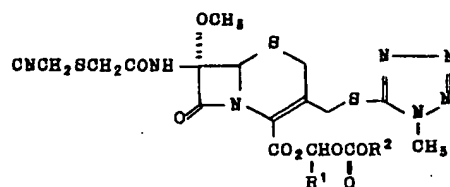
4.57 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)

5.03 (一重線, 1 H)

5.87 (ブロード一重線, 2 H)

7.68 (ブロード一重線, 1 H)

実施例2または3と同様にして以下の構造式で示したセフエムカルボン酸エステル誘導体をセフメタゾールまたはセフメタゾールの1-βオキサイドと相当するハライドより合成した。



R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm :

- 1.33 (三重線, 3 H ; J = 6.0 Hz)
- 3.58 (一重線, 7 H)
- 3.70 (ブロード一重線, 2 H)
- 3.97 (一重線, 3 H)

NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm :

- 1.32 (二重線, 6 H ; J = 6.0 Hz)
- 3.57 (一重線, 7 H)
- 3.67 (ブロード一重線, 2 H)
- 3.93 (一重線, 3 H)
- 4.30 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 4.57 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 4.93 (七重線, 1 H ; J = 6.0 Hz)
- 5.05 (一重線, 1 H)
- 5.90 (ブロード一重線, 2 H)
- 7.43 (ブロード一重線, 1 H)

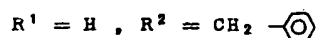
R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>) δ ppm :

- 1.50 (一重線, 9 H)
- 3.57 (一重線, 7 H)
- 3.67 (ブロード一重線, 2 H)
- 3.90 (一重線, 3 H)
- 4.27 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 4.57 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 5.07 (一重線, 1 H)

5.87 (ブロード一重線, 2 H)

7.57 (ブロード一重線, 1 H)

NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

3.12 (一重線, 2 H)

3.53 (一重線, 7 H)

3.63 (ブロード一重線, 2 H)

3.88 (一重線, 3 H)

4.20 (二重線, 1 H ; J = 140 Hz)

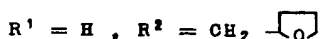
4.53 (二重線, 1 H ; J = 140 Hz)

5.05 (一重線, 1 H)

5.92 (ブロード一重線, 2 H)

7.33 (一重線, 5 H)

7.33 (ブロード一重線, 1 H)

NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

1.60 - 2.30 (多重線, 4 H)

3.57 (一重線, 7 H)

3.67 (ブロード一重線, 2 H)

7.40 (ブロード一重線, 1 H)



0.90 (三重線, 3 H ; J = 60 Hz)

1.03 - 2.00 (多重線, 12 H)

3.57 (一重線, 7 H)

3.67 (ブロード一重線, 2 H)

3.93 (一重線, 3 H)

4.20 (三重線, 2 H ; J = 60 Hz)

4.23 (二重線, 1 H ; J = 140 Hz)

4.57 (二重線, 1 H ; J = 140 Hz)

5.07 (一重線, 1 H)

5.92 (ブロード一重線, 2 H)

7.32 (ブロード一重線, 1 H)

NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

1.00 - 2.40 (多重線, 10 H)

3.57 (一重線, 7 H)

3.67 (ブロード一重線, 2 H)

3.93 (一重線, 3 H)

4.27 (二重線, 1 H ; J = 140 Hz)

3.83 (ブロード三重線, 2 H)

3.93 (一重線, 3 H)

4.18 (ブロード一重線, 3 H)

4.23 (二重線, 1 H ; J = 140 Hz)

4.57 (二重線, 1 H ; J = 140 Hz)

5.07 (一重線, 1 H)

5.93 (ブロード一重線, 2 H)

7.73 (ブロード一重線, 1 H)

NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

0.92 (三重線, 3 H ; J = 60 Hz)

1.13 - 2.20 (多重線, 8 H)

3.58 (一重線, 7 H)

3.68 (ブロード一重線, 2 H)

3.95 (一重線, 3 H)

4.20 (三重線, 2 H ; J = 60 Hz)

4.27 (二重線, 1 H ; J = 140 Hz)

4.60 (二重線, 1 H ; J = 140 Hz)

5.07 (一重線, 1 H)

5.93 (ブロード一重線, 2 H)

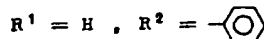
4.57 (二重線, 1 H ; J = 140 Hz)

4.67 (多重線, 1 H)

5.07 (一重線, 1 H)

5.93 (ブロード一重線, 2 H)

7.43 (ブロード一重線, 1 H)

NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

3.53 (一重線, 7 H)

3.65 (ブロード一重線, 2 H)

3.88 (一重線, 3 H)

4.22 (二重線, 1 H ; J = 140 Hz)

4.58 (二重線, 1 H ; J = 140 Hz)

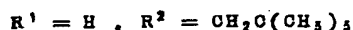
5.05 (一重線, 1 H)

5.88 (二重線, 1 H ; J = 50 Hz)

6.08 (二重線, 1 H ; J = 50 Hz)

6.95 - 7.45 (多重線, 5 H)

7.60 (ブロード一重線, 1 H)

NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

0.97 (一重線, 9 H)



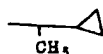
353 (一重線, 7 H)  
 365 (ブロード一重線, 2 H)  
 387 (一重線, 2 H)  
 392 (一重線, 3 H)  
 420 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 455 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 503 (一重線, 1 H)  
 592 (ブロード一重線, 2 H)  
 765 (ブロード一重線, 1 H)

$R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_2(CH_2)_5CH_3$

NMR スペクトル ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:

0.93 (三重線, 3 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 1.03 - 2.00 (多重線, 10 H)  
 3.57 (一重線, 7 H)  
 3.67 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.93 (一重線, 3 H)  
 4.18 (三重線, 2 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 4.20 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 4.80 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 5.07 (一重線, 1 H)

3.58 (三重線, 2 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 3.68 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.97 (一重線, 3 H)  
 4.25 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 4.32 (三重線, 2 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 4.61 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 5.08 (一重線, 1 H)  
 5.95 (ブロード一重線, 2 H)  
 7.78 (ブロード一重線, 1 H)


$R^1 = H$ ,  $R^2 =$  

NMR スペクトル ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:

0.02 - 1.60 (多重線, 5 H)  
 1.42 (二重線, 3 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 3.57 (一重線, 7 H)  
 3.67 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.95 (一重線, 3 H)  
 4.00 - 4.25 (多重線, 1 H)  
 4.25 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 4.58 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )

583 (ブロード一重線, 2 H)

7.87 (ブロード一重線, 1 H)

$R^1 = H$ ,  $R^2 =$  

NMR スペクトル ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:


1.43 - 1.83 (多重線, 8 H)  
 3.55 (一重線, 7 H)  
 3.67 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.93 (一重線, 3 H)  
 4.07 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 4.57 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 5.08 (一重線, 1 H)  
 5.08 (ブロード多重線, 1 H)  
 5.88 (ブロード一重線, 2 H)  
 7.63 (ブロード一重線, 1 H)

$R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3$

NMR スペクトル ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:

1.18 (三重線, 3 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 1.95 (五重線, 2 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 3.45 (四重線, 2 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 3.58 (一重線, 7 H)

5.07 (一重線, 1 H)  
 5.95 (ブロード一重線, 2 H)  
 7.72 (ブロード一重線, 1 H)

$R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_2$  

NMR スペクトル ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:

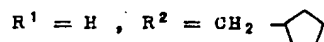
1.60 - 2.20 (多重線, 7 H)  
 3.55 (一重線, 7 H)  
 3.67 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.93 (一重線, 3 H)  
 4.17 (二重線, 2 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 4.23 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 4.57 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 5.05 (一重線, 1 H)  
 5.90 (ブロード一重線, 2 H)  
 7.83 (ブロード一重線, 1 H)

$R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_2CH=CHCH_2CH_2CH_3$

NMR スペクトル ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:

0.92 (三重線, 3 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 1.35 (ブロード六重線, 2 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 1.75 - 2.02 (多重線, 2 H)

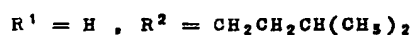
- 3.55 (一重線, 7 H)  
 3.65 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.95 (一重線, 3 H)  
 4.22 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 4.52 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 4.60 (二重線, 2 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 5.03 (一重線, 1 H)  
 5.25 - 6.02 (多重線, 2 H)  
 5.88 (ブロード一重線, 2 H)  
 7.65 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:

- 1.00 - 2.60 (多重線, 9 H)  
 3.57 (一重線, 7 H)  
 3.67 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.93 (一重線, 3 H)  
 4.08 (三重線, 2 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 4.23 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 4.57 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 5.07 (一重線, 1 H)

- 3.91 (一重線, 3 H)  
 4.17 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 4.60 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 5.03 (一重線, 1 H)  
 5.27 (多重線, 1 H)  
 5.81 (二重線, 1 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 5.98 (二重線, 1 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 7.87 (ブロード一重線, 1 H)

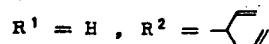


NMR スペクトル ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:

- 0.93 (二重線, 6 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 1.45 - 1.82 (多重線, 3 H)  
 3.55 (一重線, 7 H)  
 3.65 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.92 (一重線, 3 H)  
 4.22 (三重線, 2 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 4.22 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 4.55 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 5.08 (一重線, 1 H)  
 5.88 (ブロード一重線, 2 H)

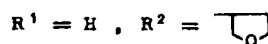
- 5.90 (ブロード一重線, 2 H)

- 7.77 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:

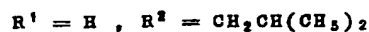
- 2.47 (ブロード三重線, 2 H;  $J = 7.0 \text{ Hz}$ )  
 3.60 (一重線, 7 H)  
 3.67 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.93 (一重線, 3 H)  
 4.23 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 4.57 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 4.80 - 6.05 (多重線, 7 H)  
 5.07 (一重線, 1 H)  
 5.91 (ブロード一重線, 2 H)  
 7.70 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:

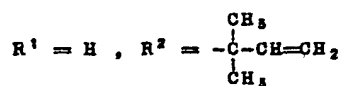
- 2.00 - 2.40 (多重線, 2 H)  
 3.53 (一重線, 7 H)  
 3.65 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.65 - 4.20 (多重線, 4 H)

- 7.82 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:

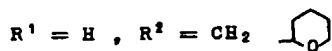
- 0.95 (二重線, 6 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 1.80 - 2.20 (多重線, 1 H)  
 3.55 (一重線, 7 H)  
 3.67 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.93 (一重線, 3 H)  
 3.98 (二重線, 2 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 4.23 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 4.57 (二重線, 1 H;  $J = 140 \text{ Hz}$ )  
 5.05 (一重線, 1 H)  
 5.90 (ブロード一重線, 2 H)  
 7.57 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:

- 1.57 (一重線, 6 H)  
 3.57 (一重線, 7 H)  
 3.65 (ブロード一重線, 2 H)

3.93 (一重線, 3 H)  
 4.23 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)  
 4.53 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)  
 5.03 (一重線, 1 H)  
 5.12 (ブロード二重線, 1 H;  $J = 10.0$  Hz)  
 5.18 (ブロード二重線, 1 H;  $J = 18.0$  Hz)  
 5.88 (ブロード一重線, 2 H)  
 6.12 (複二重線, 1 H;  $J = 10.0, 18.0$  Hz)  
 7.67 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:

1.75 - 1.83 (多重線, 6 H)  
 3.35 - 3.78 (多重線, 2 H)  
 3.55 (一重線, 7 H)  
 3.67 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.93 (一重線, 3 H)  
 4.05 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)  
 4.12 (多重線, 3 H)  
 4.57 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)

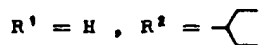
3.63 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.93 (一重線, 3 H)  
 4.17 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)  
 4.53 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)  
 5.03 (一重線, 1 H)  
 5.13 (一重線, 2 H)  
 5.90 (ブロード一重線, 2 H)  
 6.23 - 6.53 (多重線, 2 H)  
 7.37 (多重線, 1 H)  
 7.63 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:

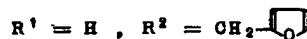
0.93 (三重線, 3 H;  $J = 6.0$  Hz)  
 1.10 - 1.97 (多重線, 4 H)  
 3.57 (一重線, 7 H)  
 3.67 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.93 (一重線, 3 H)  
 4.23 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)  
 4.57 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)  
 4.87 - 5.50 (多重線, 3 H)

5.05 (一重線, 1 H)  
 5.92 (ブロード一重線, 2 H)  
 7.65 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:

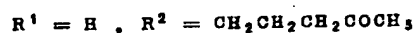
0.93 (三重線, 3 H;  $J = 6.0$  Hz)  
 1.65 (五重線, 4 H;  $J = 6.0$  Hz)  
 3.57 (一重線, 7 H)  
 3.67 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.93 (一重線, 3 H)  
 4.30 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)  
 4.57 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)  
 4.65 (五重線, 1 H;  $J = 6.0$  Hz)  
 5.05 (一重線, 1 H)  
 5.93 (ブロード一重線, 2 H)  
 7.70 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:

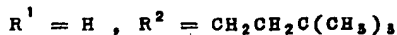
3.53 (一重線, 7 H)

5.07 (一重線, 1 H)  
 5.50 - 6.20 (多重線, 1 H)  
 5.93 (ブロード一重線, 2 H)  
 7.77 (ブロード一重線, 1 H)



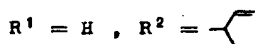
NMR スペクトル ( $CDCl_3$ )  $\delta$  ppm:

1.68 - 2.23 (多重線, 2 H)  
 2.15 (一重線, 3 H)  
 2.58 (三重線, 2 H;  $J = 7.0$  Hz)  
 3.55 (一重線, 7 H)  
 3.65 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.93 (一重線, 3 H)  
 4.22 (三重線, 2 H;  $J = 6.0$  Hz)  
 4.22 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)  
 4.58 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)  
 5.05 (一重線, 1 H)  
 5.78 (二重線, 1 H;  $J = 5.0$  Hz)  
 5.98 (二重線, 1 H;  $J = 5.0$  Hz)  
 7.78 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

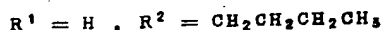
- 0.95 (一重線, 9 H)
- 1.62 (三重線, 2 H ; J = 7.0 Hz)
- 3.55 (一重線, 7 H)
- 3.65 (ブロード一重線, 2 H)
- 3.92 (一重線, 3 H)
- 4.12 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 4.25 (三重線, 2 H ; J = 7.0 Hz)
- 4.55 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 5.05 (一重線, 1 H)
- 5.58 (ブロード一重線, 2 H)
- 7.58 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

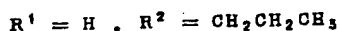
- 0.95 (三重線, 3 H ; J = 8.0 Hz)
- 1.62 (五重線, 2 H ; J = 8.0 Hz)
- 3.58 (一重線, 7 H)
- 3.68 (ブロード一重線, 2 H)

- 7.73 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

- 0.87 (三重線, 3 H ; J = 8.0 Hz)
- 1.17 - 1.22 (多重線, 4 H)
- 3.58 (一重線, 7 H)
- 3.68 (ブロード一重線, 2 H)
- 3.97 (一重線, 3 H)
- 4.20 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 4.22 (二重線, 2 H ; J = 6.0 Hz)
- 4.60 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 5.08 (一重線, 1 H)
- 5.95 (ブロード一重線, 2 H)
- 7.82 (ブロード一重線, 1 H)

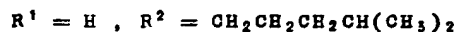


NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

- 0.97 (三重線, 3 H ; J = 6.0 Hz)
- 1.72 (六重線, 2 H ; J = 6.0 Hz)
- 3.57 (一重線, 7 H)
- 3.67 (一重線, 2 H)

- 3.97 (一重線, 3 H)

- 4.12 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 4.58 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 4.95 - 5.60 (多重線, 3 H)
- 5.08 (一重線, 1 H)
- 5.80 - 6.20 (多重線, 1 H)
- 5.97 (ブロード一重線, 2 H)
- 7.75 (ブロード一重線, 1 H)

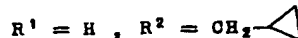


NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

- 0.55 (二重線, 6 H ; J = 5.0 Hz)
- 1.05 - 2.00 (多重線, 5 H)
- 3.55 (一重線, 7 H)
- 3.65 (ブロード一重線, 2 H)
- 3.93 (一重線, 3 H)
- 4.20 (三重線, 2 H ; J = 6.0 Hz)
- 4.23 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 4.57 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 5.03 (一重線, 1 H)
- 5.88 (ブロード一重線, 2 H)

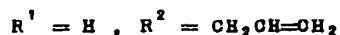
- 3.93 (一重線, 3 H)

- 4.17 (三重線, 2 H ; J = 6.0 Hz)
- 4.23 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 4.57 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 5.07 (一重線, 1 H)
- 5.93 (一重線, 2 H)
- 7.67 (ブロード一重線, 1 H)



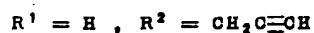
NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

- 0.17 - 1.43 (多重線, 5 H)
- 3.57 (一重線, 7 H)
- 3.67 (ブロード一重線, 2 H)
- 3.93 (一重線, 3 H)
- 4.03 (二重線, 2 H ; J = 8.0 Hz)
- 4.23 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 4.40 (二重線, 1 H ; J = 14.0 Hz)
- 5.07 (一重線, 1 H)
- 5.87 (ブロード一重線, 2 H)
- 7.57 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

- 355 (一重線, 7 H)  
 365 (ブロード一重線, 2 H)  
 392 (一重線, 3 H)  
 418 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)  
 450 (ブロード二重線, 2 H;  $J = 6.0$  Hz)  
 455 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)  
 502 - 552 (多重線, 2 H)  
 503 (一重線, 1 H)  
 562 - 605 (多重線, 1 H)  
 590 (ブロード一重線, 2 H)  
 757 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

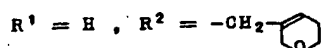
- 260 (三重線, 1 H;  $J = 2.0$  Hz)  
 360 (一重線, 7 H)  
 370 (ブロード一重線, 2 H)  
 398 (一重線, 3 H)  
 425 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)

762 (ブロード一重線; 1 H)



NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

- 147 - 230 (多重線, 4 H)  
 358 (一重線, 7 H)  
 368 (ブロード一重線, 2 H)  
 373 - 440 (多重線, 4 H)  
 397 (一重線, 3 H)  
 423 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)  
 463 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)  
 463 - 508 (多重線, 1 H)  
 508 (一重線, 1 H)  
 590 (二重線, 1 H;  $J = 6.0$  Hz)  
 603 (二重線, 1 H;  $J = 6.0$  Hz)  
 778 (一重線, 1 H)



NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

- 217 (ブロード多重線, 2 H)

450 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)

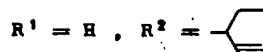
485 (二重線, 2 H;  $J = 2.0$  Hz)

512 (一重線, 1 H)

593 (二重線, 1 H;  $J = 6.0$  Hz)

607 (二重線, 1 H;  $J = 6.0$  Hz)

775 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

- 105 (三重線, 3 H;  $J = 6.0$  Hz)  
 190 (五重線, 2 H;  $J = 6.0$  Hz)  
 255 (二重線, 1 H;  $J = 2.0$  Hz)  
 358 (一重線, 7 H)  
 368 (ブロード一重線, 2 H)  
 397 (一重線, 3 H)  
 427 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)  
 460 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)  
 510 (一重線, 1 H)  
 523 (複三重線, 1 H;  $J = 2.0, 6.0$  Hz)  
 602 (ブロード一重線, 2 H)

355 (一重線, 7 H)

365 (三重線, 2 H;  $J = 6.0$  Hz)

365 (ブロード一重線, 2 H)

392 (一重線, 3 H)

412 (多重線, 2 H)

422 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)

457 (二重線, 1 H;  $J = 14.0$  Hz)

458 (一重線, 2 H)

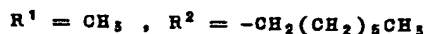
503 (一重線, 1 H)

580 (二重線, 1 H;  $J = 6.0$  Hz)

588 (ブロード多重線, 1 H)

590 (二重線, 1 H;  $J = 6.0$  Hz)

715 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm :

- 087 (三重線, 3 H;  $J = 6.0$  Hz)  
 109 - 183 (多重線, 10 H)  
 183 (二重線, 3 H;  $J = 6.0$  Hz)  
 253 (一重線, 7 H)  
 362 (ブロード一重線, 2 H)

3.90 (一重線, 3 H)  
 4.20 (二重線, 1 H;  $J = 14.0 \text{ Hz}$ )  
 4.22 (三重線, 2 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 4.57 (二重線, 1 H;  $J = 14.0 \text{ Hz}$ )  
 5.02 (一重線, 1 H)  
 6.92 (四重線, 1 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 7.50 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

1.60 - 2.30 (多重線, 4 H)  
 [ 1.60 (二重線,  $J = 6.0 \text{ Hz}$ ) + 1.65 (二重線,  $J = 6.0 \text{ Hz}$ ), 3 H ]  
 3.53 (一重線, 7 H)  
 3.67 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.84 (ブロード三重線, 2 H)  
 3.93 (一重線, 3 H)  
 4.23 (二重線, 1 H;  $J = 14.0 \text{ Hz}$ )  
 4.57 (二重線, 1 H;  $J = 14.0 \text{ Hz}$ )  
 5.03 (一重線, 1 H)

1.35 - 1.92 (多重線, 4 H)  
 1.63 (二重線, 3 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 3.55 (一重線, 7 H)  
 3.63 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.92 (一重線, 3 H)  
 4.17 (三重線, 2 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 4.20 (二重線, 1 H;  $J = 14.0 \text{ Hz}$ )  
 4.60 (二重線, 1 H;  $J = 14.0 \text{ Hz}$ )  
 5.02 (一重線, 1 H)  
 6.93 (四重線, 1 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 7.72 (ブロード一重線, 1 H)



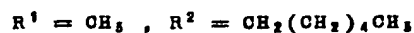
NMR スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

0.88 (三重線, 3 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 1.00 - 2.00 (多重線, 8 H)  
 1.61 (二重線, 3 H;  $J = 5.0 \text{ Hz}$ )  
 3.53 (一重線, 7 H)  
 3.62 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.90 (一重線, 3 H)  
 4.13 (三重線, 2 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )

5.88 (ブロード多重線, 3 H)

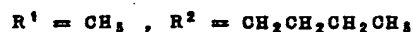
6.73 - 7.10 (多重線, 1 H)

7.63 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

0.87 (三重線, 3 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 1.07 - 2.00 (多重線, 8 H)  
 1.62 (二重線, 3 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 3.51 (一重線, 7 H)  
 3.80 (ブロード一重線, 2 H)  
 3.90 (一重線, 3 H)  
 4.13 (三重線, 2 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 4.17 (二重線, 1 H;  $J = 14.0 \text{ Hz}$ )  
 4.57 (二重線, 1 H;  $J = 14.0 \text{ Hz}$ )  
 5.00 (一重線, 1 H)  
 6.90 (四重線, 1 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 7.63 (ブロード一重線, 1 H)



NMR スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  ppm:

0.92 (三重線, 3 H;  $J = 6.0 \text{ Hz}$ )  
 4.18 (二重線, 1 H;  $J = 14.0 \text{ Hz}$ )  
 4.58 (二重線, 1 H;  $J = 14.0 \text{ Hz}$ )  
 5.00 (一重線, 1 H)  
 6.90 (四重線, 1 H;  $J = 5.0 \text{ Hz}$ )  
 7.72 (ブロード一重線, 1 H)

特許出願人 三共株式会社  
 代理人 弁理士 櫻出庄治

## 手続補正書(自発)

昭和57<sup>特許</sup>9月2/日

特許庁長官 若杉和夫殿

## 1. 事件の表示

昭和56年特許願第146900号

## 2. 発明の名称

7-メトキシセファロスポリン化合物およびその製法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 〒103 東京都中央区日本橋本町3丁目1番地の6

名称 (185) 三共株式会社

代表者 取締役社長 河村喜典

## 4. 代理人

居所 〒140 東京都品川区広町1丁目2番58号

三共株式会社内

電話 492-3131

氏名 弁理士(6007) 桧出庄

## 5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象 明細書の発明の名称の欄および  
発明の詳細な説明の欄

## 7. 補正の内容 別紙の通り

1. 明細書第1頁2行目の「発明の名称」を「発明の名称」と訂正する。
2. 同第6頁1行目の「ジメチルスルホキサイド」を「ジメチルスルホキサイド、N,N-ジメチルホルムアミド」と訂正する。
3. 同第7頁2行目の「1.5乃至2倍モル」を「1.5乃至5倍モル」と訂正する。

以上



THIS PAGE BLANK (USPTO)